

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-213309**

(43)Date of publication of application : **04.08.1992**

---

(51)Int.Cl.

**C08F210/16**

---

(21)Application number : **03-045020** (71)Applicant : **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **11.03.1991** (72)Inventor : **TSUTSUI TOSHIYUKI  
YOSHIJI TAKESHI  
UEDA TAKASHI**

---

(30)Priority

Priority number : **02123858** Priority date : **14.05.1990** Priority country : **JP**

---

## **(54) ETHYLENE COPOLYMER**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an ethylene copolymer having an excellent melt tension and a narrow compositional distribution and comprising specified structural units derived from ethylene and specified structural units derived from an  $\alpha$ -olefin.

**CONSTITUTION:** An ethylene copolymer comprising structural units derived from ethylene and structural units derived from 3-20C  $\alpha$ -olefin, wherein the density d of the ethylene copolymer is 0.86-0.95g/cm<sup>3</sup>, the MFR at 190°C under a load of 2.16kg is in the range of 0.001-50g/10min, the relationship:  $\log MT > 0.66 \log MFR + 0.6$  (wherein MT is the melt tension, and MFR is the melt flow rate) is satisfied, and the relationship:  $T < 400d - 250$  (wherein T is the temperature at the maximum peak in an exothermic curve as measured with a differential scanning calorimeter DSC, and d is the density). As compared with known ethylene copolymers, this copolymer has a narrower compositional distribution and a superior melt tension.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-213309

(43)公開日 平成4年(1992)8月4日

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 210/16機別記号  
M J M  
府内整理番号  
9053-4 J

F 1

技術表示箇所

## 審査請求 未請求 請求項の数1(全14頁)

(21)出願番号	特開平3-45020
(22)出願日	平成3年(1991)3月11日
(31)優先権主張番号	特開平2-123868
(32)優先日	平2(1990)5月14日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005887 三井石油化学会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(72)発明者	筒井俊之 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学会社内
(72)発明者	吉次健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学会社内
(72)発明者	上田孝 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学会社内
(74)代理人	弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】エチレン系共重合体

## (57)【要約】

【構成】 (A) 密度(d)が0.86~0.95 g/cm<sup>3</sup>であり、

(B) 190°Cにおける2.16kg荷重でのMFRが0.001~5.0g/10分の範囲にあり、

(C) 溶融張力(MT)とMFRとが $[\log MT] = -0.65 \log MFR + 0.6$ で示される関係を満たし、(D) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した成熟曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが $[T < 400d - 250]$ で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

【効果】 従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れたエチレン系共重合体を得ることができる。

(2)

特開平4-2

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンから導かれる構成単位(a)および炭素数3～20のα-オレフィンから導かれる構成単位(b)からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度(d)が0.86～0.95 g/cm<sup>3</sup>であり、

(B) 190℃における2.16 kg荷重でのMFRが0.001～50 g/10分の範囲にあり、

(C) 溶融張力(MT)とMFRとが  
 $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$

で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが

$$T < 400d - 250$$

で示される関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、パブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいはTダイ成形における幅狭ちを最少限に押えるために必要である。

【0003】 ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラー型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と比較して、溶融張力が大きくフィルムや中空容器などの用途に供せられている。しかし上記のような高圧法低密度ポリエチレンは、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃

などの問題点があった。

【0006】 このためもし溶融張力に優れ、布の狭いようなエチレン系重合体が出現すれば業的価値は極めて大きい。本発明者は、アレーティンデニル基またはその置換体から選ばれた基が低級アルキレン基を介して結合した二座と周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物より得られる触媒成分と、有機アルミニウム物と、有機アルミニウム化合物と、固体との

レフィンを予備混合させることにより形成されたイン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素のα-オレフィンとを共重合させれば、溶融かつ組成分布の狭いエチレン系共重合体が得を見出しても本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来の問題点を解決しようとするものであって、優れかつ組成分布の狭いエチレン系共重合体を提供することを目的としている。

## 【0008】

【発明の概要】 本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンから導かれる構成単位(a)および炭素数3～20のα-オレフィンから導かれる構成単位(b)からなるエチレン系共重合体であって

(A) 前記エチレン系共重合体の密度(d)が0.86～0.95 g/cm<sup>3</sup>であり、

(B) 190℃における2.16 kg荷重でのMFRが0.001～50 g/10分の範囲にあり、

(C) 溶融張力(MT)とMFRとが  
 $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$

で示される関係を満たし、

(D) 示差走査型熱量計(DSC)により測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度(T)と密度(d)とが

$$T < 400d - 250$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

## 【0009】

【発明の具体的な説明】 以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20

(3)

特開平4-2

3

好ましくは6.5~9.8重量%、より好ましくは7.0~9.6重量%の量で存在し、また炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1~4.5重量%、好ましくは2~3.5重量%、より好ましくは4~3.0重量%の量で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常10mmφの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを、測定温度120°C、測定周波数2.5.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec、パルス幅6μsecの測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが0.001~50g/10分、好ましくは0.01~20g/10分の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65Tに従い190°C、2.16kg荷重の条件下に測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の溶融張力(MT)とMFRとは、

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

好ましくは  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$  より好ましくは  $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$  で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、溶融張力(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、溶融張力(MT)は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶融後、デカンに対し5倍量以上のメタノール/アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190°C、押し出し速度10mm/分、巻取り速度10~20m/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行なった。溶融張力の測定時には、エチレン系重合体に、あらかじめ銀鷩安定剤と

4

$T < 400\text{d-2}$   
好ましくは  $T < 450\text{d-2}$   
より好ましくは  $T < 500\text{d-3}$   
とくに好ましくは  $T < 550\text{d-3}$

で示される関係を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、バーキ社製DSC-7型装置を用いて行なった。昇温の最大ピーク位置の温度(T)は、試料約ルミパンに詰め10°C/分で200°Cまで昇温0°Cで5分間保持したのち20°C/分で室温にし、次いで10°C/分で昇温する際の吸熱曲線である。

【0019】また本発明に係るエチレン系共重合体におけるn-デカン可溶成分量分率(W)と、

$$\log W < -5.0\text{d+4}$$

好ましくは  $\log W < -5.0\text{d+4}$

より好ましくは  $\log W < -5.0\text{d+4}$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

【0020】このように温度(T)と密度(ρ)そしてn-デカン可溶成分量分率(W)と密接の関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分量は以下で求められる。共重合体のn-デカン可溶成分量の少ないものの粒粗分布が狭い)の測定結果約3gをn-デカン450mlに加え、1時間後23°Cまで冷却し、遠心によりn-デカンを離脱させ、遠心よりn-デカン可溶部を回収することとした。

【0022】上記のような特性を有する本発明に係るエチレン系共重合体は、

- (i) アニオン化されたインデニル基またはから遷移された2個の基が低級アルキレン基をもつた二座配位化合物と周期律表IVB族の遷移金属化物との反応により得られる触媒成分、
- (ii) 有機アルミニウムオキシ化合物、
- (iii) 有機アルミニウム化合物、
- (iv) 組体、

40 から形成される触媒の存在下に、エチレンと

(4)

特開平4-2

5

$R^3$  は同一であっても異なっていてもよい。 $R^2$  は低級アルキレン基であり、Mはアルカリ金属カチオンである)で表わされ、具体的には、

エテレンビスインデニルジリテウム、エテレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ジリテウム、エテレンビス(5-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エテレンビス(6-メチル-1-インデニル)ジリチウム、エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ジリチウムなどを例示できる。

【0024】周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物(1-2)としては、具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【0025】本発明に係る触媒成分(1)は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物(i-1)と遷移金属のハロゲン化物(i-2)との混合モル比(MR' - R<sup>2</sup> - R<sup>3</sup> M / 遷移金属)は0.5~2、好ましくは0.75~1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03~0.5モル/リットル、好ましくは0.05~0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【0026】次に、有機アルミニウムオキシ化合物(i-i)について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物(ii)は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0027】上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒ

ド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエーピルアルミニウム、トリアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム - ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニデシルアルミニウム、トリシクロヘキシウム、トリシクロオクチルアルミニウムなど、キルアルミニウム；

10 ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルハイド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソミニウムハイドライドなどのジアルキルアルトイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムド；

20 ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0030】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウムとして、一般式

(i-C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)<sub>z</sub>A1(C<sub>z</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub>  
(x, y, zは正の数であり、z ≥ 2xである)されるイソブレニルアルミニウムを用いる。

【0031】上記のような有機アルミニウム単独あるいは組合せて用いられる。アルミニウムの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの水素、シクロヘキサン、シクロヘキサデカン、シン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化リーン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素の物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化物が挙げられる。その他、エチルエーテル、テト

(5)

特開平4-2

7

0mLのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時通過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mLを用いて4回洗浄した後の全濾液中に存在するA1原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1220</sub>)と、1260cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1260</sub>)との比(D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>)は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず窒素ボックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とヌショールとを、めのう乳鉢中で磨碎しペースト状にする。

【0036】次にペースト状となった試料を、KBr板に挟み、窒素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を求めるが、このD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値は以下のようにして求める。

(イ) 1280cm<sup>-1</sup>付近と1240cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>1</sub>とする。

(ロ) 1260cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>1</sub>との交点の透過率(T<sub>1</sub>%)を読み取り、1260cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1260</sub>=log T<sub>1</sub>/T)を計算する。

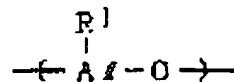
(ハ) 同様に1280cm<sup>-1</sup>付近と1180cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインL<sub>2</sub>とする。

(二) 1220cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T')%と、この極小点から波数軸(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインL<sub>2</sub>との交点の透過率(T'<sub>1</sub>%)を読み取り、1220cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1220</sub>=log T'<sub>1</sub>/T')を計算する。

(ホ) これらの値からD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を計算する。

【0040】

【化1】

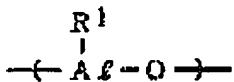


【0041】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12基である。)で表されるアルキルオキシアル基を有すると推定される。上記のアルキルオニウム単位において、R<sup>1</sup>は、具体的には、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオドである。これらの中でメチル基、エチルく、とくにメチル基が好ましい。

【0042】このベンゼン不溶性の有機アルキシ化合物は、下記式

【0043】

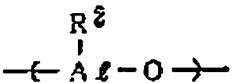
【化2】



【0044】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12基である。)で表わされるアルキルオキシア単位【I】の他に、下記式

【0045】

【化3】



【0046】(式中、R<sup>2</sup>は、炭素数1~1素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたる。またR<sup>2</sup>およびアルキルオキシアルミニ【I】中のR<sup>1</sup>は互いに異なる基を表わす。)のオキシアルミニウム単位【II】を含有してその場合には、アルキルオキシアルミニウムを30モル%以上、好ましくは50モル%以ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルミニウム単位を有する有機アルミニウムオが好ましい。

(6)

特開平4-2

9

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。

アルミノオキサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素：

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることができる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキサンの溶液中のA1原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-3}$ ～5グラム原子/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-4}$ ～5モル/リットル、好ましくは $2 \times 10^{-4}$ ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

【0052】アルミノオキサンの溶液と、水または活性

10  
たは結晶水含有化合物の炭化水素溶媒、あ  
水素含有化合物が吸着された化合物の炭化水  
を混合して、アルミノオキサンと吸着水また  
を接触させる方法。

【0053】なお、上記のようなアルミノオ  
液は、アルミノオキサンと水または活性水素  
との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成  
いてもよい。

【0054】アルミノオキサンの溶液と、水  
11  
水素含有化合物との接触反応は、通常-5℃、  
好ましくは0～120℃、より好ましく  
00℃の温度で行なわれる。また反応時間は  
によって大きく変わるが、通常0.5～3  
好ましくは1～150時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機アル  
キシ化合物は、上記のような有機アルミニウ  
接触させることによって直接得ることもでき  
るには、水は、反応系内に溶解している有機  
ム原子が全有機アルミニウム原子に対して2  
なるような量で用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物と接  
12  
は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの溶  
媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒  
ルアミンなどのアミン溶媒などに溶解また  
て、あるいは水蒸気または冰の状態で用いる  
る。また水として、塩化マグネシウム、硫酸  
ム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッ  
ケル、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あ  
り、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無  
いはポリマーなどに吸着した吸着水などを  
もできる。

【0057】有機アルミニウム化合物と水と  
13  
は、通常、炭化水素溶媒中で行なわれる。こ  
れる炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トル  
エン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；  
ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、  
デカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの  
水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオ  
チルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；

(7)

特開平4-2

11

系内の水の濃度は、通常 $1 \times 10^{-3} \sim 5$ モル/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 3$ モル/リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0~5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。

(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込みなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常-100~150°C、好ましくは-70~100°C、より好ましくは-50~80°Cの温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わらるが、通常1~20時間、好ましくは2~100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(II)について説明する。有機アルミニウム化合物(II)としては、たとえば下記式、

$R^6 A I X_n$ 。

(式中、 $R^6$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、 $R^6$  は炭素数1~12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 $\alpha$ -ブロピル基、イソブロピル基、イソブチル基、ベ

(7) 12

ム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムハライメチルアルミニウムセスキクロリド、エチルムセスキクロリド、イソブロピルアルミニウムクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリドアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルクロリド、イソブロピルアルミニウムジクロルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニドライド。

【0064】また有機アルミニウム化合物と式、

20  $R^6 A I Y_2$ 。

(式中、 $R^6$  は上記と同様であり、Yは- $O OSiR^3_3$ 基、- $OAIR^1_2$ 基、- $NR^1_1$ 基または- $N(R^1_2)AIR^1_2$ 基は1~2であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ 基、エチル基、イソブロピル基、イソブチルヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^1$ はル基、エチル基、イソブロピル基、フェニルチルシリル基などであり、 $R^1$ および $R^2$ はエチル基などである。)で表される化合物をもできる。

【0065】このような有機アルミニウム化は、具体的には、以下のようないわゆる

(1)  $R^6 A I (OR^1)_2$  で表されるえば、

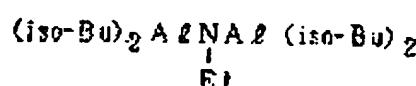
ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメド。

(2)  $R^6 A I (OSiR^3_3)_2$  で表物、例えば、

40  $Et_2 A I (OSiMe_3)_2$

(8)

23

 $\text{Me}_2\text{AlNHEt}$  $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$  $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ など、(5)  $\text{R}^6\text{ Al}(\text{SiR}'_3)_2$  で表される化合物(6)  $\text{R}^6\text{ Al}(\text{NaER}'_2)_3$  で表される化合物、例えば  
 $\begin{array}{c} \text{R}^6 \\ | \\ \text{Et}_2\text{AlNaEt}_2 \\ | \\ \text{Me} \end{array}$ 

特開平4-2

14

＊物、例えば、

 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$ など、

【0066】

【化4】

など。

【0067】上記のような有機アルミニウム化合物として、下記式、

 $\text{R}^6\text{ Al}, \text{R}^6\text{ Al}(\text{OR}')_2, \text{R}^6\text{ Al}(\text{OAlR}'_2)_2,$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、特に $\text{R}^6$  がイソアルキル基であり、 $n=2$  のものが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。【0068】本発明で用いられる触媒成分(iv)の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10~300μm、好ましくは20~200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaC}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等またはこれらの混合物、たとえば $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 等を例示することができる。これらの中で $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。【0069】なお、上記無機酸化物には少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0070】該多孔無機担体はその種類および製法によ

テノ、4-メチル-1-ベンゼンなどの炭素数2~オレフィンを主成分とする(共)重合体あるシクロヘキサン、ステレンを主成分とする重合共重合体を例示することができる。

【0072】本発明では、エテレン系共重合するに際して、上記のような触媒成分(I)

I) および (IV) にオレフィンを予備重合す

20 って形成される触媒が用いられることが望まし【0073】予備重合に先立って、予め触媒の担体上に触媒成分(I)または触媒成分II)または触媒成分(I)、(II)および(I)しておいてもよいし、各触媒成分を任意に接着だけで予備重合に供してもよい。この際、互ていのシクロアルカジエニル骨格を有する|む遷移金属化合物(vi)を触媒成分(I)といふると粒子形状に優れた球状オレフィン共重することができる。

30 【0074】必要に応じて、本発明で用いられない結合していないシクロアルカジエニル骨格を子を含む遷移金属化合物(vi)として、具体的

ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウム、ビス(メチルシクロペントジエニル)ジシクロリド、ビス(ジメチルシクロペントジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド(ジルコニウムジクロリドなどが挙げ

40 【0075】また、触媒成分(I)と遷移

(9)

15

-ブテン、1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中でエチレンが好ましい。

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合するに際しては、粗体1gに対して有機アルミニウム化合物は0.2~2.0ミリモル、好ましくは0.5~1.0ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として1~5.0ミリグラム原子、好ましくは2~2.0ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分(1)は遷移金属原子として0.02~2ミリグラム原子、好ましくは0.05~1ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子A1(iii)と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)とのモル比[A1(iii)/A1(ii)]は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(i)と触媒成分(1)の遷移金属原子(M)とのモル比[A1(iii)/M]は通常5~250、好ましくは10~150の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分(1)としての遷移金属原子の濃度は、通常0.1~1.0ミリグラム原子/リットル、好ましくは0.5~5ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は-20℃~70℃、好ましくは-10℃~60℃、より好ましくは0℃~60℃の範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、常圧あるいは加圧いずれでも行うことができる。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも136℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dL/g以上、好ましくは0.5~1.0dL/gであるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、粗体1g当たり触媒成分(1)としての遷移金属原子は0.1~5.0ミリグラム、好ましくは0.3~3.0ミリ

特開平4-2

16

ン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-シン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エチ共重合することによって得られる。

【0083】本発明において、オレフィン(常、気相あるいは液相、たとえばスラリー)る。スラリー重合においては、不活性炭化水素してもよいし、オレフィン自体を溶媒とする。

【0084】炭化水素媒体として具体的には10イソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタン、ドекан、ヘキサデカン、オクタデカンなど炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロベックロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分される。これら炭化水素媒体のうち脂肪族系脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合する際には、重合温度は、通常-50~100℃、好ましくは0~90℃の範囲である。本発明において重合法を実施する際には、重合温度は、通常-50~100℃、好ましくは20~100℃の範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合法重合法で実施する際には、遷移金属化合物は系内の該遷移金属原子の濃度として、通常1~10ミリグラム原子/リットル、好ましくは10~100ミリグラム原子/リットルの量で用いられることが望ましい。

【0087】また、本重合に際して触媒成分(1)及び(iii)で用いたものと同様のアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物を添加しても

際、アルミニウム化合物と遷移金属原子(M)(A1/M)は、5~300、好ましくは10~100、より好ましくは15~150の範囲である。

【0088】重合圧力は、通常常圧ないし1cm<sup>3</sup>/kg、好ましくは2~50kg/cm<sup>3</sup>のであり、重合は、回分式、半連続式、連続式方式においても行うことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異なる40分けて行うことも可能である。

【0090】

(10)

特開平4-2

17

然昇温することによりビス(インデニル)エタンをアニオン化した。さらにTHF 100mlを加え均一液とした。

【0092】窒素置換した別の1リットルのガラス製フラスコに、THF 250mlを注入し-50℃に冷却した後、四塩化ジルコニウム16.64gを徐々に滴加した。その後、60℃まで昇温して1時間搅拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60℃で3時間搅拌した後、グラスフィルターで滤過した。滤液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をグラスフィルターで滤過した後、ヘキサン/エーテル(1/1)混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することにより触媒成分(1)を得た。

#### 【触媒成分(ii)の調製】

充分に窒素置換した400mlのフラスコに、A1<sup>o</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・14H<sub>2</sub>O 37gとトルエン125mlとを注入し、0℃に冷却した後、トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40℃まで昇温し、その温度で4.8時間反応を続けた。反応終了後、通過により固液分離を行い、さらに滤液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分(ii) 9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。

#### 【予備重合触媒の調製】

充分に窒素置換した400mlのフラスコに、シリカ(富士デヴィソンP-943)を700℃で6時間焼成したもの1.29gとトルエン20mlとを加え懸濁状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)4.51mlを加え室温で30分間搅拌した。引き続き上記で調製した触媒成分(ii)のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)7.91mlを添加し、さらに室温で30分間搅拌した。次いで、上記で調製した触媒成分(1)のトルエン溶液(Zr; 0.00298モル/リットル)7.2mlを加え、10分間搅拌した。さらにデカン52mlを加え、それにエチレンガス(常圧)を連続的に導入しながら90℃で4時間予備重合を行った。

【0093】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200mlで蒸洗浄(60℃)

(10)

18

【0094】次に、上記のようにして調製した触媒をジルコニウム原子換算で0.0075原子の量で、またトリイソブチルアルミニウム3ミリモルの量で混合して、オートクレーブした。

【0095】その後、水素50Nm<sup>3</sup>を導入し上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入4kg/cm<sup>2</sup>-Gとして重合を開始した。系中に80℃に上昇した。その後、混合ガスなし、全圧を4kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、80℃で重合を行った。

【0096】重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き、残ったポリマーをメタノールで洗浄し、1次減圧乾燥した。その結果1-ブテン含有量%であり、190℃で2.16kg荷重したMFRが2.30g/10分であり、密度がg/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸熱面積最大ピーク位置の温度が94℃であり、23℃可溶成分量が2.8質量%であり、溶融質量が5.3gであり、比重が0.31g/cm<sup>3</sup>、チレン・1-ブテン共重合体116gを得た。

【0097】

#### 【実施例2】

##### 【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.30gにデカンを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)3.0mlを加え室温で30分間搅拌した。

【0098】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様に合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液(A1; 0.95モル/リットル)1.7mlを加え、さらに室温で30分間搅拌した。

【0099】しかる後、この懸濁液中にビス(シタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0417モル/リットル)1.0mlを加え、15分間搅拌した後、さらにデカン50mlを加え、エチレンガス(常圧)を連続的に導入し30分間予備重合を行った。その後実施例1で調製した0.00172モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液100.5mlを添加

(11)

特開平4-2

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70°Cで2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103°Cであり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶融張力が11gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体8.8gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC(指差走査型熱量計)で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

[予備重合触媒の調製]

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)7.45mLを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)39.4mLを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)2.14mLを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し25°Cで2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液166.4mLを添加してさらに予備重合を30°Cで5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを160ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

[重合]

実施例1の重合において、水素添加量を30Nm<sup>3</sup>とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であ

(11)

20

加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)3.0mLを加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)19.0mLを添加し、さらに室温で45分間攪拌した。

【0107】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)1mLを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し1.5時間予備重合を行った。

【0108】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00287モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液51.9mLを添加して重合を30°Cで4時間続けた。その後の操作は同様に行なったところ、シリカ1gに対してジルコニウムを10.5ミリグラム、アルミニウムを1.5ミリグラムおよびポリエチレンを17g含有する触媒を得た。

[重合]

実施例1の重合において、1-ブテン含量4.0重量%の混合ガスを用い、水素添加量を30Nm<sup>3</sup>とし、予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.01ラム原子の量で、トリイソブチルアルミニウムを0.05ミリモルの量で用いた以外は実施例1と同様ところ、1-ブテン含量が6.5重量%であり、3.1g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置が115°Cであり、デカン可溶成分量が0.3重量%であり、溶融張力が4.9gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体を得た。

【0109】

【実施例5】

[重合]

実施例1の重合において、1-ブテン含量3.0重量%の混合ガスを用い、水素添加量を30Nm<sup>3</sup>とし、予備重合触媒を0.005ミリグラム原子の量で、

(11)

特開平4-2

19

ムを0.75ミリモルの量で用い、70℃で2時間重合した以外は同様に行い、1-ブテン含量が6.7重量%であり、MFRが0.48g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が103℃であり、デカン可溶成分量が0.25重量%であり、溶融張力が11gであり、嵩比重が0.35g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体88gを得た。

【0100】図1に、得られたエチレン・1-ブテン共重合体のDSC(指差走査型熱量計)で測定した吸熱曲線を示す。

【0101】

【実施例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1; 1モル/リットル)7.45mLを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1; 0.95モル/リットル)39.4mLを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかし後、この懸濁液中にビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.0465モル/リットル)2.14mLを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し25℃で2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液166.4mLを添加してさらに予備重合を30℃で5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを160ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、水素添加量を30Nm<sup>3</sup>とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であ

10

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

(12)

特開平4-2

21

## 【実施例6】

## 【予備重合触媒の調製】

充分に室温置換した8リットルのフラスコに、シリカ（富士デヴィソン社製TG-20643）を700℃で6時間焼成したもの55.4gとデカン1リットルとを加え懸濁状にした。そこへデカン50mlで希釈したヘトリソブテルアルミニウム46ミリモルを加え室温で10分間攪拌した。

【0111】引き続き触媒成分(ii)（SCHERRING社製）のトルエン溶液(A1; 1.65モル/リットル)140mlを添加し、さらに室温で10分間攪拌した。次いで、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.05モル/リットル)36.9mlを加え、15分間攪拌した。その後エテレンガス(常圧)を連続的に導入しながら30℃で3.5時間予備重合を行った。

【0112】しかる後、デカン2リットルを追加し、さらに触媒成分(ii)279ml、実施例1で調製した触媒成分(i)(Zr; 0.00264モル/リットル)2.79リットルおよび60mlのデカンで希釈したトリブチルアルミニウム29.4mlを順次添加して、さらに予備重合を30℃で4時間続けた。

【0113】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン5リットルで熱洗浄(60℃)を3回、さらにヘキサン5リットルで洗浄(室温)を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを1.1ミリグラム、A1を190ミリグラムおよびポリエチレンを16g含有する予備重合触媒が得られた。

## 【重合】

連続式流動床気相重合装置を用い全圧20kgf/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.1ミリモル/h、トリブチルアルミニウムを1.5ミリモル/hの割合で連続的に供給し重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した(ガス組成; 1-ヘキセン/エチレン=0.016、H<sub>2</sub>/エチレン=6.3×10<sup>-4</sup>)。ポリマー収量は6.0kg/hであった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは1-ヘキセン含量が10.7重量%であり、MFRが1.80g

(12)

22

デカン溶液(A1; 1モル/リットル)13加え室温で45分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例して合成した有機アルミニウムオキシ化合物溶液(A1; 1.79モル/リットル)36. 加し、さらに室温で20分間攪拌した。

【0117】しかる後、この懸濁液中にビスクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド溶液(Zr; 0.0480モル/リットル)1を加え、30分間攪拌した後、さらに、デミを加えエテレンガス(常圧)を連続的に30℃で4.5時間予備重合を行った。その後実施例1と同様の洗浄操作を行い、シリカ1gに対してジルコニウム原子換算で0.015ミリグラム、トリブチルアルミニウムを0.75ミリモル、8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合し、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン2重量%であり、MFRが1.29g/10min、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>であり、DSCにおける最大ピーク位置の温度が114℃である可燃成分量が1.1重量%であり、溶解張力があり、高比重が0.37g/cm<sup>3</sup>であるエチレン共重合体137gを得た。

## 【重合】

実施例1の場合において、1-ブテン含量6.2重量%、混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒を用いて、ジルコニウム原子換算で0.015ミリグラム、トリブチルアルミニウムを0.75ミリモル、8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合し、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン2重量%であり、MFRが1.29g/10min、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>であり、DSCにおける最大ピーク位置の温度が114℃である可燃成分量が1.1重量%であり、溶解張力があり、高比重が0.37g/cm<sup>3</sup>であるエチレン共重合体137gを得た。

【0118】

【比較例2】

## 【予備重合触媒の調製】

比較例1においてビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにビス(シジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr; 0.04モル/リットル)13.1mlを比較例1と同様に行い、シリカ1gに対してトリブチルアルミニウムを8.7ミリグラム、アルミニウムを2.4ラムおよびポリエチレンを7.7g含有する触媒を得た。

(13)

特開平4-2

23

溶成分量が1.5重量%であり、溶融張力が1.3gであり、比重が0.38g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体7.5gを得た。

【0119】

【比較例3】

【予備重合触媒の調製】

実施例1と同様のシリカ1.05gにデカン2.0mLを4.00mLのガラス製フラスコに入れて懸濁状にした、この懸濁液中にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)2.62mLを加え室温で30分間攪拌した。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機アルミニウムオキシ化合物(SCHERRING社製メタルアルミノオキサントルエン溶液よりトルエンを除去した後、トルエンに再溶解したもの(A1:1.79グラム原子/リットル))4.87mLを添加し、さらに室温で35分間攪拌した。

【0121】しかる後、この懸濁液中にビス(*n*-ブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr:0.0108グラム原子/リットル)1.6.2mLを加え、30分間攪拌した後、さらに、デカン7.5mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入しながら30°Cで4時間予備重合を行った。その後の操作は実施例1と同様に行い、シリカ1gに対してジルコニウムを9.3ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを1.8g含有する予備重合触媒を得た。

【重合】

実施例1の重合において、1-ブテン含量6.9モル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.005ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85°Cで1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.6重量%であり、MFRが2.45g/10分であり、密度が0.910g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109°Cであり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、溶融張力が0.95gであり、比重が0.37g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体14.7gを得た。

24

のガラス製オートクレーブにトルエン1リッし、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス(2.85リットル/h, 1.5リットル/h, /h)を流通させた。系内を70°Cに昇温し、イソブチルアルミニウムを0.5ミリモルお1で調製した予備重合触媒をジルコニウム換0.5ミリグラム原子換算し重合を開始した。

【0123】連続的に上記混合ガスを流通させ常圧下75°Cで20分間重合を行った。重合マーがトルエンに溶解した状態で進行した。ポリマー溶液をメタノール中に投入することによって析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを濾取し、80°Cで1晩減圧乾燥した。その結果1.44g/10分であり、密度が0.922であり、溶融張力(MT)が2.1gであるコ-ブテン共重合体33.1gを得た。

【0125】

【比較例5】充分に空素置換した内容積1.20のガラス製オートクレーブにトルエン1リッし、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス(2.85リットル/h, 1.5リットル/h, /h)を流通させた。系内を70°Cに昇温し、例1で調製した有機アルミニウムオキシ化合ニウム原子換算で5.0ミリグラム原子および(1)をジルコニウム原子換算で0.000ム原子換算し重合を開始した。

【0126】連続的に上記混合ガスを流通させ常圧下75°Cで20分間重合を行った。重合マーがトルエンに溶解した状態で進行した。操作は比較例4と同様に行い、MFRが1.0分であり、密度が0.928g/cm<sup>3</sup>である(MT)が2.0gであるエチレン・1-ブテン共重合体44.1gを得た。

【図面の簡単な説明】

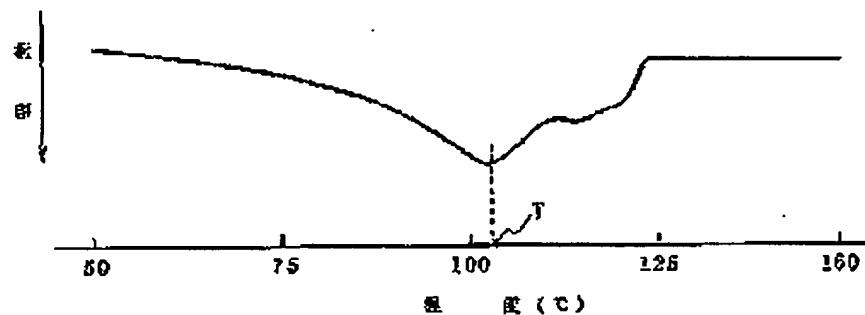
【図1】本発明に係るエチレン系共重合体(製造されたもの)のDSC(示差走査型熱処理)した吸熱曲線である。

【図2】本発明に係る有機アルミニウムオキシIRスペクトルの例である。

(14)

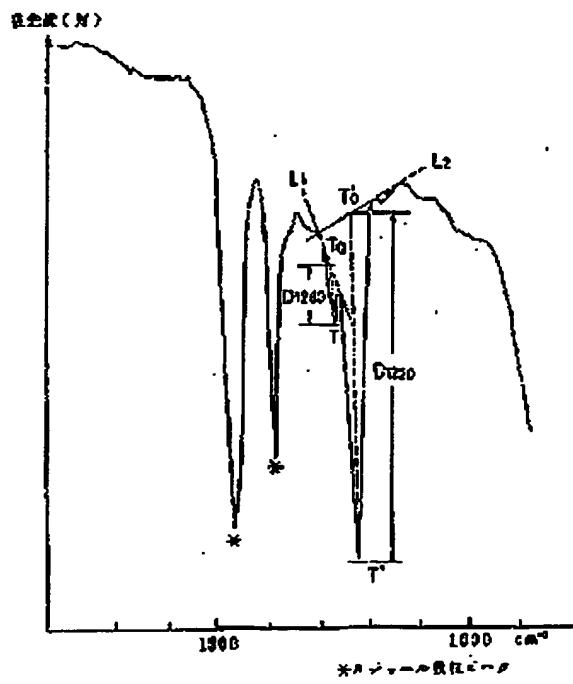
特開平4-2

[図1]

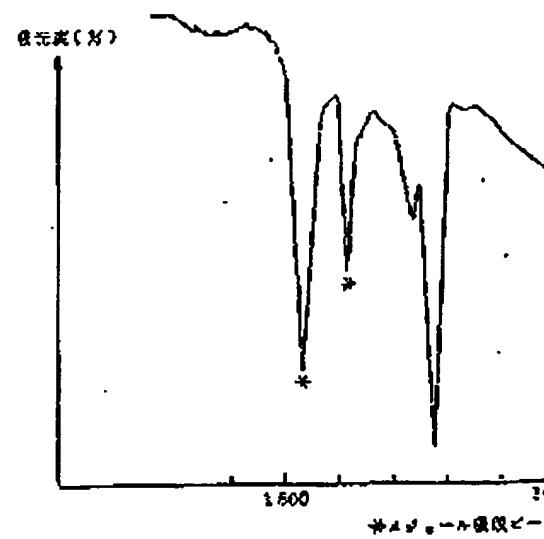


DSCによる吸熱曲線（発熱拘束）

[図2]



[図3]



特開平4-

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の抵戻

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)2月10日

【公開番号】特開平4-213309

【公開日】平成4年(1992)8月4日

【年造号数】公開特許公報4-2134

【出願番号】特願平3-45020

【国際特許分類第6版】

C08F 210/16 MJM

【F1】

C08F 210/16 MJM 7107-43

## 【手続補正書】

【提出日】平成8年4月5日

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するため、あるいはTダイ成形における幅落ちを最少限に抑えるために必要である。

【0003】ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラー型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と

【0005】しかし一般にチタン系触媒・レン系重合体、特に低密度エチレン系共成分布が広く、フィルムなどの成形体はなどの問題点があった。

【0006】このためもし溶融張力に偏りのない、このようなエチレン系重合体が出現業的価値は極めて大きい。本発明者らは、されたインデニル基またはその置換体から基が低級アルキレン基を介して結合したと周期律表IVb族の遷移金属のハロゲンより得られる触媒成分と、有機アルミニウムと、有機アルミニウム化合物と、組合せしめられた触媒を予備重合させることにより形成する。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであつて、優れかつ組成分布の狭いようなエチレン系共重合体を見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系チレンから導かれる構成単位(a)および(b)のα-オレフィンから導かれる構成単位

## 特開平4-

で示される関係を満たすことを特徴としている。

## 【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度(d)は0.86～0.95 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.87～0.94 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.88～0.93 g/cm<sup>3</sup>である。

【0010】なお密度は、190℃における2.16 kg荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し1時間かけて室温まで除冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は55～99重量%、好ましくは65～98重量%、より好ましくは71～96重量%の割合で存在し、また炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1～45重量%、好ましくは2～35重量%、より好ましくは4～30重量%の割合で存在することが望ましい。

【0012】なお、共重合体の組成は、通常10mmφの試験管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰返し時間4.2sec、パルス幅6μsecの測定条件下で測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

【0014】また本発明に係るエチレン系重合体は、MFRが0.001～5.0g/10分、好ましくは0.01～2.0g/10分の範囲であることが望ましい。なお、MFRはASTM D1238-65Tに従い190℃、2.16kg荷重の条件下で測定される。

【0015】さらに本発明に係るエチレン系重合体の溶融張力(MT)とMFRとは、 $\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$  好ましくは  $\log MT > -0.661$

い、樹脂温度190℃、押し出し速度1.取り速度1.0～2.0m/分、ノズル径2ノズル長さ8mmの条件で行なった。溶には、エチレン系共重合体に、あらかじしての2,6-ジ- $\alpha$ -ブチルバラクレゾールを合した。

【0017】また、本発明に係るエチレンは、示差走査型熱量計(DSC)により、線における最大ピーク位置の温度(T)が、 $T < 400$  d-250好ましくは0d-297より好ましくは  $T < 5$  とくに好ましくは  $T < 550$  d-39係を満たしている。

【0018】なお、DSCの測定は、ハ社製DSC-7型装置を用いて行なった。測定最大ピーク位置の温度(T)は、試ルミバンに詰め10℃/分で200℃まで0℃で5分間保持したのち20℃/分でし、次いで10℃/分で昇温する際の吸られる。

【0019】また本発明に係るエチレン23℃におけるn-デカン可溶成分重量分率(d)と、 $\log W < -5.0 d + 4.6 .5$   $\log W < -5.0 d + 4.6 .4$  より好ましくは  $W < -5.0 d + 4.6 .3$  で示される関係をことが望ましい。

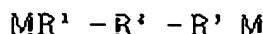
【0020】このように温度(T)と密接な関係としてn-デカン可溶成分重量分率(W)の関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分重量分率を求められる。共重合体のn-デカン可溶成分重量の少ないものの組成分布が狭い、重合体約3.0gをn-デカン45.0mlに加え、解後23℃まで冷却し、滤過によりn-デカニ、滤液よりn-デカン可溶部を回収する、いた。

【0022】上記のような特性を有するエチレン系共重合体は、(i)アニオン化アル基またはその置換体から選ばれた2個

## 特開平4-

体から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した二座配位化合物（i-1）は、下記式



（R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はインデニルアニオン、置換インデニルアニオンおよびその部分水素化物アニオンであり、R<sup>3</sup>とR<sup>3</sup>は同一であっても異なっていてもよい。R<sup>2</sup>は低級アルキレン基であり、Mはアルカリ金属カチオンである）で表わされ、具体的には、エチレンビスインデニルシリチウム、エチレンビスインデニルジナトリウム、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル）シリチウム、エチレンビス（4-メチル-1-インデニル）シリチウム、エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）シリチウム、エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）シリチウム、エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）シリチウムなどを例示できる。

【りり24】周期律表IVb族の遷移金属のハロゲン化物（i-2）としては、具体的には、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、四塩化チタニウム、四臭化チタニウムなどを例示できる。

【りり25】本発明に係る触媒成分（i）は、上記のような二座配位化合物と、遷移金属のハロゲン化物とを、エーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレンなどの有機溶媒中で混合接触することにより得られる。この際、二座配位化合物（i-1）と遷移金属のハロゲン化物（i-2）との混合モル比（MR<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>M/遷移金属）は0.5～2、好ましくは0.75～1.25の範囲であり、遷移金属の濃度は、通常0.03～0.5モル/リットル、好ましくは0.05～0.3モル/リットルの範囲であることが望ましい。

【りり26】次に、有機アルミニウムオキシ化合物（i-1）について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物（i-1）は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本発明者らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【りり27】上記のようなアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

（1）吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩

ミニウム化合物を蒸留して除去した後、それでもよい。

【りり29】アルミノオキサンの溶液を用いられる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、アルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルリヘキシルアルミニウム、トリオクチルトリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシル、トリシクロオクチルアルミニウム、キルアルミニウム；ジメチルアルミニウム、エチルアルミニウムクロリド、ジエチルロミド、ジイソブチルアルミニウムクロルキルアルミニウムハライド；ジエチルオクチド、ジイソブチルアルミニウムハイドライルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニドなどのジアルキルアルミニウムアルゴルアルミニウムフェノキシドなどのジアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【りり30】これらのうち、トリアルキルが特に好ましい。また、この有機アルミニウムとして、一般式

$(i-C_2H_5)_xAl$ 、 $(C_2H_5)_zAl$ 、 $(x, y, z$ は正の数であり、 $z \geq 2$  $)$ されるインプレニルアルミニウムを用いる。

【りり31】上記のような有機アルミニウムは組合せて用いられる。アセト酸の溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの水素、シクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロベンタンなどの脂環族、リソ、灯油、軽油などの石油留分あるいは化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの

特開平4-

A<sub>1</sub>に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mLのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60°Cで6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60°Cで熱時通過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60°Cのベンゼン50mLを用いて4回洗浄した後の全滤液中に存在するA<sub>1</sub>原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

【0034】また上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を赤外分光法(IR)によって解析すると、1220cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1220</sub>)と、1260cm<sup>-1</sup>付近における吸光度(D<sub>1260</sub>)との比(D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>)は、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0035】なお有機アルミニウムオキシ化合物の赤外分光分析は、以下のようにして行なう。まず窒素ボックス中で、有機アルミニウムオキシ化合物とヌシタールとを、めのう乳鉢中で磨碎しペースト状にする。

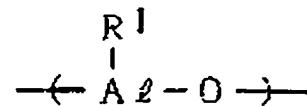
【0036】次にペースト状となった試料を、KBr板に挿み、窒素雰囲気下で日本分光社製IR-810によってIRスペクトルを測定する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物のIRスペクトルを図2に示す。

【0037】このようにして得られたIRスペクトルから、D<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を求めるが、このD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>値は以下のようにして求める。(イ) 1280cm<sup>-1</sup>付近と1240cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインし、とする。(ロ) 1260cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数範囲(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインとの交点の透過率(T<sub>e</sub>%)を読み取り、1260cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1260</sub>=log T<sub>e</sub> / T)を計算する。

(ハ) 同様に1280cm<sup>-1</sup>付近と1180cm<sup>-1</sup>付近の極大点を結び、これをベースラインし、とする。

(ニ) 1220cm<sup>-1</sup>付近の吸収極小点の透過率(T%)と、この極小点から波数範囲(横軸)に対して垂線を引き、この垂線とベースラインとの交点の透過率(T<sub>e</sub>%)を読み取り、1220cm<sup>-1</sup>付近の吸光度(D<sub>1220</sub>=log T<sub>e</sub> / T)を計算する。(ホ) これらの値からD<sub>1260</sub>/D<sub>1220</sub>を計算する。

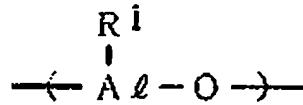
【0040】  
【化1】



【0041】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~基である。)で表されるアルキルオキシ位を有すると推定される。上記のアルキルオキシ位において、R<sup>1</sup>は、具体的にエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロドである。これらの中でメチル基、エチル、とくにメチル基が好ましい。

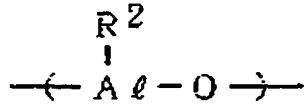
【0042】このベンゼン不溶性の有機オキシ化合物は、下記式

【0043】  
【化2】



【0044】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~基である。)で表わされるアルキルオキシ位【I】の他に、下記式

【0045】  
【化3】



【0046】(式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1~素基、炭素数1~12のアルコキシ基、1のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲン等)。またR<sup>1</sup>およびアルキルオキシアルル【I】中のR<sup>1</sup>は互いに異なる基を表わるオキシアルミニウム単位【II】を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウムを30モル%以上、好ましくは50モル%

特開平4-

どのアルコール類；エチレングリコール、ヒドロキノン等のジオール類；酢酸、プロピオン酸などの有機酸類等が用いられる。

【0049】このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、アルコール類が特に好ましい。アルミノオキサンの溶液と接触させる水または活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気または固体の状態で用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

【0050】アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれる。この際用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分等の炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。

【0051】これらの媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。該接触反応に用いられる水または活性水素含有化合物は、アルミノオキサンの溶液中のAl原子に対して0.1～5モル、好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1 \times 10^{-3}$ ～5グラム原子/リットル、好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～3グラム原子/リットルの範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2 \times 10^{-3}$ ～5モル/リットル、好ましくは $2 \times 10^{-3}$ ～3モル/リットルの濃度であることが望ましい。

晶水含有化合物の炭化水素懸濁液、あるいは化合物が吸着された化合物の炭化水素と、アルミノオキサンと吸着水または活性水素含有化合物との接触反応によって、アルミノオキサンと吸着水または活性水素含有化合物との反応に悪影響を及ぼさない限り、他にてもよい。

【0054】アルミノオキサンの溶液と、水素含有化合物との接触反応は、通常-10℃、好ましくは0～120℃、より好ましくは0～100℃の温度で行なわれる。また反応時間によっても大きく変わるが、通常0.5～好ましくは1～150時間程度である。

【0055】またベンゼン不溶性の有機キシ化合物は、上記のような有機アルミニウム化合物と接触することによって直接得ることも可能には、水は、反応系内に溶解しているアルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に対しなるよう置て用いられる。

【0056】有機アルミニウム化合物とは、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解まで、あるいは水蒸気または冰の状態で用いる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムあるいはポリマーなどに吸着した吸着水などもできる。

【0057】有機アルミニウム化合物とは、通常、炭化水素溶媒中で行なわれる。される炭化水素溶媒としては、ベンゼン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることである。

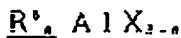
## 特開平4-

ル、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 3$ モル／リットルの濃度であることが望ましい。この際、反応系内に溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0～5%であることが望ましい。

【0059】有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法として、具体的には下記のような方法が挙げられる。(1) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。(2) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。(3) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。(4) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を接触させる方法。

【0060】なお、上記のような有機アルミニウムの炭化水素溶液は、有機アルミニウムと水との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常-100～150°C、好ましくは-70～100°C、より好ましくは-50～80°Cの温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1～20時間、好ましくは2～100時間程度である。

【0061】次に、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(1ii)について説明する。有機アルミニウム化合物(1ii)としては、たとえば下記式。



(式中、 $R^{\circ}$ は炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1～3である)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0062】上記式において、 $R^{\circ}$ は炭素数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、イソブチル基、ベニチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0063】このような有機アルミニウム化合物として

アルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、ニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキクロリド；メチルアルミニウムシクロルミニウムシクロリド、イソブロピルアルミニウムシクロリド、エチルアルミニウムシクロリド；ジエチルアルミニウムシハライド；ジエチルアルミニウムシハライド；ジイソブチルアルミニウムハイアルキルアルミニウムハイドライド。

【0064】また有機アルミニウム化合物式。

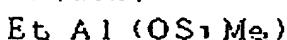


(式中、 $R^{\circ}$ は上記と同様であり、YはOSiR'，基、-OA!R'，基、-N(R'^1)R'，基または-N(R'^1)A!R'，基1～2であり、R'、R'、R'および基、エチル基、イソブロピル基、イソブヘキシル基、フェニル基などであり、R'^1基、エチル基、イソブロピル基、フェニルシリル基などであり、R'^1およびR'エチル基などである。)で表される化合物もできる。

【0065】このような有機アルミニウムは、具体的には、以下のようないかなる化合物が

(1)  $R^{\circ}, A! (OR')_{2-n}$ で表されれば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシドなど、

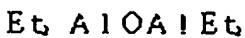
(2)  $R^{\circ}, A! (OSiR'_{2-n})_{2-n}$ で表されれば、例えは、



(iso-Bu)\_2 Al(OSiMe\_3)

(iso-Bu)\_2 Al(OSiEt\_3)など。

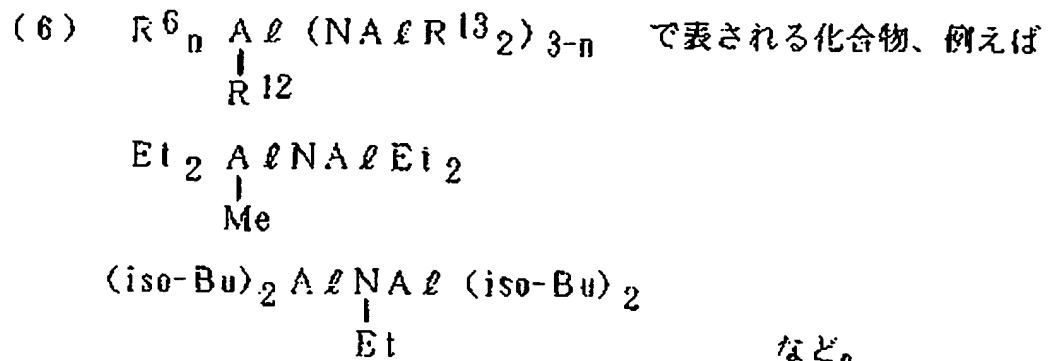
(3)  $R^{\circ}, A! (OA!R')_{2-n}$ で表されれば、例えは、



(iso-Bu)\_2 Al OA! (iso-Bu)\_2 など。

(4)  $R^{\circ}, A! (NR'^1)_{2-n}$ で表されれば、例えは、

特開平4-



[0067] 上記のような有機アルミニウム化合物とし<sup>\*</sup> \*て、下記式、

〔0068〕本発明で用いられる触媒成分(1')の担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10～300μm、好ましくは20～200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等またはこれらの複合物、たとえばSiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO等を例示することができる。これらの中でSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。

[0069] なお、上記無機酸化物には少量のNa<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

〔0070〕該多孔無機相体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる相体は、比表面積が $500\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積がり、 $3\sim2.5\text{cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。該相体は、必要に応

【0072】本発明では、エチレン系共に際して、上記のような触媒成分(i)および(ii)にオレフィンを予備重合って形成される触媒が用いられることが【0073】予備重合に先立って、予めの担体上に触媒成分(i)または触媒成分(ii)または触媒成分(i)、(ii)およびしておいてもよいし、各触媒成分を任意だけで予備重合に供してもよい。この際、ていないシクロアルカジエニル骨格を有む遷移金属化合物(vi)を触媒成分(i)いると粒子形状に優れた球状オレフィン: することができる。

【0074】必要に応じて、本発明で用い  
結合していないシクロアルカジエニル骨  
子を含む遷移金属化合物（vi）として、  
ス（シクロペントジエニル）シリコニア、  
ビス（メチルシクロペントジエニル）ジ  
ロリド、ビス（ジメチルシクロペントジ  
エニウムシクロリド、ビス（エチルシクロ  
ル）シリコニアムジクロリド、ビス（n-  
ペントジエニル）シリコニアムジクロリ  
デニル》シリコニアムジクロリドなどが

[0075] また、触媒成分(1)と選(6)の使用割合は、成分(1)と成分選を100モル%とした場合に、成分(1)モル%、好ましくは5~40モル%、よ0~30モル%の選である。

## 特開平4-

【0078】予備重合は、無溶媒下または不活性炭化水素媒体中で行なわれる。予備重合する際には、担体1gに対して有機アルミニウム化合物は0.2~2.0ミリモル、好ましくは0.5~1.0ミリモルの量で用いられ、有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子として1~5.0ミリグラム原子、好ましくは2~2.0ミリグラム原子の量で用いられ、触媒成分(i)は遷移金属原子として0.02~2ミリグラム原子、好ましくは0.05~1ミリグラム原子の量で用いられることが望ましい。

【0079】また、有機アルミニウム化合物としてのアルミニウム原子A1(iii)と有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)とのモル比[A1(iii)/A1(ii)]は、通常0.02~3、好ましくは0.05~1.5であり、有機アルミニウムオキシ化合物としてのアルミニウム原子A1(ii)と触媒成分(i)の遷移金属原子(M)とのモル比[A1(ii)/M]は通常5~25.0、好ましくは10~15.0の範囲であることが望ましい。また不活性炭化水素媒体中で実施する際の触媒成分(i)としての遷移金属原子の濃度は、通常0.1~1.0ミリグラム原子/リットル、好ましくは0.5~5ミリグラム原子/リットルの範囲であることが望ましい。

【0080】予備重合温度は-20°C~70°C、好ましくは-10°C~60°C、より好ましくは0°C~50°Cの範囲である。予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれで行なってもよく、また減圧、昇圧あるいは加圧下いずれでも行なうことができる。予備重合においては、水素などの分子調整剤を共存させてもよいが、少なくとも135°Cのデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dL/g以上、好ましくは0.5~1.0dL/gであるような予備重合体を製造することができる量に抑えることが望ましい。

【0081】このようにして得られた予備重合触媒には、担体1g当たり触媒成分(i)としての遷移金属原子は0.1~5.0ミリグラム、好ましくは0.3~3.0ミリグラム、より好ましくは0.5~2.0ミリグラムの量で担持され、また触媒成分(i)としての遷移金属原子(M)に対する触媒成分(ii)および(iii)に由来するアルミニウム原子のモル比(A1/M)は、5~20

食、気相あるいは液相、たとえばスラリー重合においては、不活性炭化水素媒体中でもよいし、オレフィン自体を溶媒とする。

【0084】炭化水素媒体として具体的にイソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂族、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族、ガソリン、灯油、軽油などの石油が用いられる。これら炭化水素媒体のうち脂肪族環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0085】本発明において、スラリー重合には、重合温度は、通常-50~100°C、より好ましくは-90~90°Cの範囲である。本発明に重合法を実施する際には、重合温度は、通常-50~100°C、好ましくは20~100°Cの範囲である。

【0086】本発明においてスラリー重合法で実施する際には、遷移金属化合物系内の該遷移金属原子の濃度として、通常5~25.0ミリグラム原子/リットル、好ましくは1~10ミリグラム原子/リットルの量で用いられる。

【0087】また、本重合に際して触媒成分(iii)で用いたものと同様のアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物を添加した後、アルミニウム化合物と遷移金属原子(A1/M)は、5~30.0、好ましくは0.1~1.0、より好ましくは1.5~15.0の範囲である。

【0088】重合圧力は、通常常压ないし100kPa<sup>2</sup>、好ましくは2~50kPa<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>であり、重合は、回分式、半連続式、連続式においても行なうことができる。

【0089】さらに重合を反応条件の異なる2つに分けて行なうことも可能である。

【0090】

【実施例】以下本発明を実施例によって発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例】「触媒成分(i)の調製」：

## 特開平4-

た。その後、60°Cまで昇温して1時間攪拌した。これに上記のようにしてアニオン化した配位子を滴下し、60°Cで3時間攪拌した後、グラスフィルターで滤過した。滤液を室温で最初の1/5程度の容積まで濃縮したところ、固体が析出した。この析出固体をグラスフィルターで滤過した後、ヘキサン/エーテル(1/1)混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥することによりエチレンビス(インデニル)ジルコニウムシクロリド(触媒成分(i))を得た。  
**[触媒成分(i)の調製]** 充分に窒素置換した400mLのフラスコに、A1<sub>1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・14H<sub>2</sub>O 37gとトルエン125mLとを装入し、0°Cで冷却した後、トルエン125mLで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に40°Cまで昇温し、その温度で48時間反応を続けた。反応終了後、滤過により固液分離を行い、さらに滤液よりトルエンを除去したところ、白色固体の触媒成分(i) 9.1gが得られた。なお、予備重合触媒の調製にはトルエンに再溶解して用いた。  
**[予備重合触媒の調製]** 充分に窒素置換した400mLのフラスコに、シリカ(言士デヴィソンF-948)を700°Cで6時間焼成したもの1.29gとトルエン20mLとを加え懸濁状にした。そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)4.51mLを加え室温で30分間攪拌した。引き続き上記で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(A1:0.95モル/リットル)7.91mLを添加し、さらに室温で30分間攪拌した。次いで、上記で調製した触媒成分(i)のトルエン溶液(Zr:0.00298モル/リットル)72mLを加え、10分間攪拌した。さらにデカン52mLを加え、それにエチレンガス(常圧)を逐続的に導入しながら30°Cで4時間予備重合を行った。

**[0093]** 予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン2リットルで熱洗浄(60°C)を3回、さらにヘキサン2リットルで洗浄(室温)を行った。この操作によりシリカ1gに対してZrを8.5ミリグラム、A1を160ミリグラムおよびポリエチレンを15g含有する予備重合触媒が得られた。

**[重合]** 充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに塩化ナトリウム(和光純薬特級)150gを装入し、90°Cで1時間減圧乾燥した。

4kg/cm<sup>2</sup>-Gとして重合を開始した。ちに80°Cに上昇した。その後、混合がし、全圧を4kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、8台を行った。

**[0096]** 重合終了後、水洗により塩除き、残ったポリマーをメタノールで洗い、0°Cで1晩減圧乾燥した。その結果1-ブテン重合率%であり、190°Cで2.16kg重たMFRが2.30g/10分であり、密度g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸最大ピーク位置の温度が94°Cであり、ジン可溶成分量が2.8重合率%であり、溶融が5.3gであり、溝比重が0.31g/チレン・1-ブテン共重合体116gを得。

**[0097]**

**[実施例2]** **[予備重合触媒の調製]** 実シリカ1.30gにデカン20mLを加えそこへトリイソブチルアルミニウムのデカン(1:1モル/リットル)3.24mLを加え分間攪拌した。

**[0098]** 次いで、この懸濁液中に実して合成した有機アルミニウムオキシ化溶液(A1:0.95モル/リットル)1Lを加し、さらに室温で30分間攪拌した。

**[0099]** しかる後、この懸濁液中にイントジエニルジルコニウムシクロリド(Zr:0.0417モル/リットル)1Lを加え、15分間攪拌した後、さらにデカン、エチレンガス(常圧)を逐続的に導入し、予備重合を行った。その後実施例1で調製がり、0.0172モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液100.5mLを添え、予備重合を30°Cで4時間続けた。その実施例1と同様に行い、シリカ1gに対しZrを9.3ミリグラム、アルミニウムを19gおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。  
**[重合]** 実施例1の重合において、3.6モル%の混合ガスを用い、水素添加なしとし、上記で得られた予備重合触媒を予備重合で0.005ミリグラム原子の量で

## 特開平4-

を示す。

## 【0101】

【実施例3】〔予備重合触媒の調製〕実施例1と同様のシリカ3.0gにデカン30mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)7.45mLを加え室温で25分間攪拌した。

【0102】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A1:0.95モル/リットル)39.4mLを添加し、さらに室温で25分間攪拌した。

【0103】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロヘキサジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr:0.0465モル/リットル)2.14mLを加え、10分間攪拌した後、さらに、デカン100mLを加えエチレンガス(常圧)を連続的に導入し25°Cで2.5時間予備重合を行った。

【0104】その後、実施例1で調製したZr濃度が0.00240モル/リットルである触媒成分(1)としてのトルエン溶液166.4mLを添加してさらに予備重合を30°Cで5時間続けた。その後の操作は実施例1と同様を行い、シリカ1gに対してジルコニウムを8.2ミリグラム、アルミニウムを150ミリグラムおよびポリエチレンを20g含有する予備重合触媒を得た。〔重合〕実施例1の重合において、水素添加量を30Nm<sup>3</sup>とし、上記予備重合触媒を用いた以外は実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が10.1重量%であり、MFRが1.78g/10分であり、密度が0.912g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が94°Cであり、デカン可溶成分量が3.1重量%であり、溶融張力が5.3gであり、嵩比重が0.36g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体149gを得た。

## 【0105】

【実施例4】〔予備重合触媒の調製〕実施例1と同様のシリカ1.49gにデカン25mLを加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A1:1モル/リットル)3.72mLを加え室温で45分間攪拌した。

【0106】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様に

0.00287モル/リットルである触媒としてのトルエン溶液51.9mLを添加し重合を30°Cで4時間続けた。その後のと同様に行なったところ、シリカ1gにウムを10.5ミリグラム、アルミニウムおよびポリエチレンを17g含有触媒を得た。〔重合〕実施例1の重合にシルコニウム含量4.4モル%の混合ガスを用い、オ<sub>2</sub>0Nm<sup>3</sup>とし、上記予備重合触媒をシリ算でり、0.05ミリグラム原子の量で、トアルミニウムを0.5ミリモルの量で用い、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量%であり、MFRが3.1g/10分で0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱最大ピーク位置の温度が115°Cであり、分量が0.32重量%であり、溶融張力があり、嵩比重が0.36g/cm<sup>3</sup>であるエチレン共重合体48gを得た。

## 【0109】

【実施例5】〔重合〕実施例1の重合1-ブテン含量3.6モル%の混合ガスを用い、30Nm<sup>3</sup>とし、ジルコニウムを0.00原子の量で、トリイソブチルアルミニウムモルの量で用い、70°Cで1時間重合、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量%であり、MFRが0.075g/10分で0.920g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱最大ピーク位置の温度が103°Cであり、溶成分量が0.18重量%であり、溶融張力あり、嵩比重が0.24g/cm<sup>3</sup>であるブテン共重合体95gを得た。

## 【0110】

【実施例6】〔予備重合触媒の調製〕充た8リットルのフラスコに、シリカ(富士製TG-20543)を700°Cで6時間焼成し、とデカン1リットルとを加え懸濁状に、デカン50mLで希釈したヘトリイソブチルアルミニウムを4.6ミリモルを加え室温で10分間攪拌、【0111】引き続き触媒成分(1)(2)のトルエン溶液(A1:1.65モル/リ

特開平4-

リブチルアルミニウム23.4m<sup>1</sup>を順次添加して、さらに予備重合を30℃で4時間続けた。

【0113】予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン5リットルで熱洗浄(60℃)を3回、さらにヘキサン5リットルで脱溶(室温)を3回行った。この操作によりシリカ1gに対して乙<sub>r</sub>を1ミリグラム、A<sub>1</sub>を19.0ミリグラムおよびポリエチレンを1.6g含有する予備重合触媒が得られた。【重合】追続式流動床気相重合装置を用い全圧2.0kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度80℃でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒をジルコニウム原子換算で0.1ミリモル/h、トリブチルアルミニウムを1.5ミリモル/hの割合で追続的に供給し重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した(ガス組成:1-ヘキセン/エチレン=0.015、H<sub>2</sub>/エチレン=6.3×10<sup>-3</sup>)。ポリマー収量は6.0kg/hであった。

【0114】このようにして得られたポリマーでは1-ヘキセン含量が10.7重合%であり、MFRが1.60g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、DSCで測定した吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が112.1℃であり、23℃でのデカン可溶成分量が0.53重合%であり、溶融張力(MT)が6.6gであり、高比重が0.38g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0115】

【比較例1】【予備重合触媒の調製】実施例1と同様のシリカ3.14gにデカン2.5m<sup>1</sup>を加え懸濁状にし、そこへトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(A<sub>1</sub>:1モル/リットル)13.1m<sup>1</sup>を加え室温で45分間攪拌した。

【0116】次いで、この懸濁液中に実施例1と同様にして合成した有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(A<sub>1</sub>:1.79モル/リットル)36.5m<sup>1</sup>を添加し、さらに室温で20分間攪拌した。

【0117】しかる後、この懸濁液中にビス(メチルシクロヘンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Z<sub>r</sub>:0.0480モル/リットル)10.9m<sup>1</sup>を加え、30分間攪拌した後、さらに、デカン10.0m<sup>1</sup>を加えエチレンガス(常圧)を追続的に導入し30℃で4.5時間予備重合を行った。その後実施例1と同

10分であり、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>吸熱曲線における最大ピーク位置のであり、デカン可溶成分量が1.1重合%張力が1.9gであり、高比重が0.37のエチレン・1-ブテン共重合体13.7g。

#### 【0118】

【比較例2】【予備重合触媒の調製】ビスピス(メチルシクロヘンタジエニル)ジロリドの代わりにビス(シクロヘンタジニウムジクロリドのトルエン溶液(乙<sub>r</sub>/リットル)13.1m<sup>1</sup>を用いた以外は様に行い、シリカ1gに対してジルコニウリグラム、アルミニウムを29.0ミリグエチレンを7.7g含有する予備重合触媒

【】実施例1の重合において、1-ブテル%の混合ガスを用い、かつ上記で得られた触媒をジルコニウム原子換算で0.01ミリトリイソブチルアルミニウムを0.25ミ全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時は、実施例1と同様に行なったところ、MFRが2.63g、り、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、線における最大ピーク位置の温度が11.5重合%であり、溶融張力(MT)が1.5重合%であり、高比重が0.38g/cm<sup>3</sup>で1-ブテン共重合体7.5gを得た。

#### 【0119】

【比較例3】【予備重合触媒の調製】実シリカ1.05gにデカン2.0m<sup>1</sup>を40分間攪拌フラスコに入れて懸濁状にした。これトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(リットル)2.62m<sup>1</sup>を加え室温で3た。

【0120】次いで、この懸濁液中に有機オキシ化合物(SHERING社製メチルアルルエン溶液よりトルエンを除去した後、解したもの(A<sub>1</sub>:1.79グラム原子/4.87m<sup>1</sup>)を添加し、さらに室温で35た。

【0121】しかる後、この懸濁液中に

特開平4-

られた予備重合触媒をジルコニウム原子換算でり、0.005ミリグラム原子、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用い、全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gの下85℃で1時間重合した以外は、実施例1と同様に行なったところ、1-ブテン含量が9.6重量%であり、MFRが2.45g/10分であり、密度が0.910g/cm<sup>3</sup>であり、DSC吸熱曲線における最大ピーク位置の温度が109℃であり、デカン可溶成分量が1.5重量%であり、溶融張力がり、9.5gであり、高比重がり、3.7g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ブテン共重合体14.7gを得た。

#### 【0122】

【比較例4】充分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス（それぞれ2.85リットル/h、1.5リットル/h、2リットル/h）を流通させた。系内を70℃に昇温した後、トリイソブチルアルミニウムをり、5ミリモルおよび実施例1で調製した予備重合触媒をジルコニウム換算でり、0.05ミリグラム原子装入し重合を開始した。

【0123】追続的に上記混合ガスを流通させながら、窓圧下75℃で20分間重合を行なった。重合は生成ポリマーがトルエンに溶解した状態で進行した。重合終了後ポリマー溶液をメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。

【0124】次いで、析出したポリマーを滤過により回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。その結果、MFRが1.44g/10分であり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>であり、溶融張力(MT)が2.1gであるエチレン・1-ブテン共重合体33.1gを得た。

#### 【0125】

【比較例5】充分に窒素置換した内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブにトルエン1リットルを装入し、エチレンと1-ブテンおよび水素の混合ガス（それぞれ2.85リットル/h、1.5リットル/h、5リットル/h）を流通させた。系内を70℃に昇温した後、実施例1で調製した有機アルミニウムオキシ化合物をアルミニウム原子換算で5.0ミリグラム原子および触媒成分（i）をジルコニウム原子換算で0.0005ミリグラム原子装入し重合を開始した。

体44.1gを得た。

#### 【0127】

【実施例7】【重合】実施例6の重合キセンの代わりに1-ブテンを使用し、以た。予備重合触媒をジルコニウム原子換リソル/h、トリイソブチルアルミニウリソル/hの割合で連続的に供給し、重合組成を維持するためにエチレン、1-ブテノンを追続的に供給した（ガス組成；1-ブテノン94.0H<sub>2</sub>/エチレン=1.8×10分圧3.8モル%）。ポリマー收量はhであった。このようにして得られたポテン含量が14.0重量%であり、MFR10分であり、密度が0.905g/cm<sup>3</sup>で測定した吸熱曲線における最大ビーグが94℃であり、23℃のデカン可溶成分%であり、溶融張力(MT)が2.5重がり、4.0g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0128】

【実施例8】実施例1の重合において、1-ブテンの混合ガスの代わりにエチレンとブリガス（プロピレン含量4.5mol%）を実施例1と同様に重合し、結果を表1に示す。

#### 【0129】

【実施例9】【重合】充分に窒素置換1.5リットルのステンレス製オートクレーブにトルエンおよび1-デセン1.0mlを装入し、1-ブテンを置換した。引き続き系内温度を10℃に保ち、トリイソブチルアルミニウムを1ミリソル/hで調製した予備重合触媒をジルコニウム原子添加した。その後水素の混合ガス（水素含量0.3モル%）を供給しながら全圧4kg/cm<sup>2</sup>-G、温度75℃で重合を行なった。重合終了後、滤過により回収し、80℃で1晩減圧乾燥した。結果を表1に示す。

#### 【0130】

【実施例10】実施例1の予備重合触媒にて、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムの代わりに、エチレンビス（インデニル）ジルコニウム

特開平4-

表 1

実施例	收率 (g)	コモノマー含量 (重量%)	MFR (g/10分)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	テカシ可溶 成分 (重量%)	溶解張力 (g)	DSC最大ピーク 位置温度 (℃)	比重 (g/cm <sup>3</sup> )
8	105	6.2	2.52	0.928	0.40	4.5	115	0.30
9	83	5.5	0.68	0.930	0.15	9.7	121	0.30
*	10	4.2	1.14	0.936	0.10	2.0	122	0.29

\* エチレンビス(イソデニル)ハフニウムジクロリド使用

特開平4-

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)11月10日

【公開番号】特開平4-213309

【公開日】平成4年(1992)8月4日

【年通号数】公開特許公報4-2134

【出願番号】特願平3-45020

【国際特許分類第6版】

C08F 210/16 MJM

【F1】

C08F 210/16 MJM

【手続補正】

【提出日】平成8年4月5日

【手続補正】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規なエチレン系共重合体に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して組成分布が狭く、かつ溶融張力に優れた新規なエチレン系共重合体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレン系共重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系共重合体に要求される特性も異なってくる。例えばインフレーションフィルムを高速で成形しようとする場合、バブルのゆれ、あるいはちぎれがなく、安定して高速成形を行うためには、エチレン系共重合体として分子量の割には溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下りあるいはちぎれを防止するために、あるいはTダイ成形における幅落ちを最少限に抑えるために必要である。

【0003】ところで高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラー型触媒を用いて製造したエチレン系共重合体と

【0005】しかし一般にチタン系触媒・レン系重合体、特に低密度エチレン系共成分布が広く、フィルムなどの成形体はなどの問題点があった。

【0006】このためもし溶融張力に優布の狭いようなエチレン系重合体が出現業的価値は極めて大きい。本発明者らは、れたインデニル基またはその置換体から基が低級アルキレン基を介して結合したと周期律表IVb族の遷移金属のハログンより得られる触媒成分と、有機アルミニウムと、有機アルミニウム化合物と、阻塞性レフィンを予備重合させることにより形イン重台用触媒の存在下に、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、卷かつ組成分布の狭いエチレン系共重合体を見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであつて、優れかつ組成分布の狭いようなエチレン供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系チレンから導かれる構成単位(a)および(b)の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位

## 特開平4-

で示される関係を満たすことを特徴としている。

## 【0009】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体について具体的に説明する。本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体において、密度(d)は0.86～0.95 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.87～0.94 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.88～0.93 g/cm<sup>3</sup>である。

【0010】なお密度は、190℃における2.16 kg荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し1時間かけて室温まで除冷したのち、密度勾配管で測定した。

【0011】このようなエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は55～99重量%、好ましくは65～98重量%、より好ましくは70～96重量%の割合で存在し、また炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は1～45重量%、好ましくは2～35重量%、より好ましくは4～30重量%の割合で存在することが望ましい。

\* 【0012】なお、共重合体の組成は、この試料管内で約200mgの共重合体をクロロブタジエンに均一に溶解させた試料スペクトルを、測定温度120℃、測定波長5MHz、スペクトル幅1500Hz、測定時間4.2sec、パルス幅6μsecの測定して決定される。

【0013】本発明で用いられる炭素数オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなど。

【0014】また本発明に係るエチレンFRが0.001～5.0g/10分、好ましく2.0g/10分の範囲であることが望む。MFRはASTM D1238-65T(190℃、2.16kg荷重の条件下)に測定され。

【0015】さらに本発明に係るエチレン融張力(MT)とMFRとは、

$$\log MT > -0.66 \log MFR + 0.6$$

$$\text{好ましくは } \log MT > -0.66 \log MFR + 0.7$$

$$\text{より好ましくは } \log MT > -0.66 \log MFR + 0.8$$

で示される関係を満たしている。

【0016】このように本発明に係るエチレン系重合体は、溶融張力(MT)に優れ、成形性が良好である。なお、溶融張力(MT)は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、生成ポリマー粉体またはその粉体を一旦デカンに溶融後、デカンに対し5倍量以上のメタノール／アセトン(1/1)溶液中で析出させたポリマーを測定サンプルとし、東洋精機製作所製MT測定機を用い、樹脂温度190℃、押し出し速度10mm/min、巻取り速度10～20m/min、ノズル径2.09mmのノズル長さ8mmの条件で行なった。溶融張力の測定時には、エチレン系共重合体に、あらかじめ架橋安定剤としての2,6-ジ- $\alpha$ -ブチルバラクレゾールをり、1重量%配合した。

【0017】また、本発明に係るエチレン系共重合体では、示差走査型熱分析(DSC)により測定した吸熱曲

ルミバンに詰め10℃/分で200℃まで0℃で5分間保持したのち20℃/分で10℃まで、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱される。

【0018】また本発明に係るエチレン23℃におけるn-デカン可溶成分割合率(d)と、

$$\log W < -5.0 d$$

$$\text{好ましくは } \log W < -5.0 d$$

$$\text{より好ましくは } \log W < -6.0 d$$

で示される関係を満たしていることが望む。

【0020】このように温度(T)と密度(d)そしてn-デカン可溶成分割合率(W)との関係から、本発明に係るエチレン系共重合体が狭いと言える。

【0021】なお、n-デカン可溶成分割合率(W)として求められる。共重合体のn-デカン可溶